

ÉRTEKEZÉSEK  
EMLÉKEZÉSEK

# ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

SZERKESZTI  
TOLNAI MÁRTON

VÉRTES ATTILA

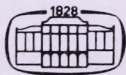
81311

# POZITRONKÉMIA

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1994. MÁRCIUS 22.

MTAK



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

0350

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia 1982. évi CXLII. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes és levelező tagok székfoglalói — önálló kötetben — látnak napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982. számú állásfoglalása rendelkezett.

MAGYAR  
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA  
KÖNYVTÁRA

ISBN 963 05 6763 6

Kiadja az Akadémiai Kiadó  
1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35.

© Vértess Attila

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes fejezeteket illetően is.

A kiadásért felelős  
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója

A nyomdai munkálatokat  
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc

Budapest, 1994

Nyomdai táskaszám: 22952

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor

Műszaki szerkesztő: Kiss Zsuzsa

Kiadványszám: 222

Megjelent: 2,58 (A/5) ív terjedelemben

HU ISSN 0236-6258

Printed in Hungary

M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVTÁRA  
Könyvleltár 84.85./19 24.... sz.



## TARTALOM

Bevezetés . . . . .	7
A pozitron felfedezése és néhány jellemzője . . . . .	9
Méréstechnikák . . . . .	11
A pozitronium . . . . .	20
Pozitroniumkémia . . . . .	23
Pick-off annihiláció folyadékokban . . . . .	23
A pozitronium a porózus anyagokban . . . . .	27
A spinállapot hatása az orto-para konverzióra . . . . .	30
Felületvizsgálat pozitronokkal . . . . .	37
A nukleáris szerkezetvizsgáló módszerek összehasonlítása . . . . .	40
Irodalom . . . . .	43



## BEVEZETÉS

Előadásomban szeretném bemutatni a nukleáris technikák fontosságát a kémiai szerkezetkutatásban. Ezek a módszerek általában nem rutinvizsgálatok elvégzésére alkalmasak, viszont gyakran az anyag olyan tulajdonságairól tudnak információt szolgáltatni, amelyek más módszerekkel nem hozzáférhetőek.

A hazai kémiai kutatásokban két nukleáris szerkezetvizsgáló módszer nyer alkalmazást nagyobb mértékben. Ezek a Mössbauer-spektroszkópia (MS) és a pozitronannihilációs spektroszkópia (PAS). Az előbbi hasznosságáról már hangzottak el szétfoglaló előadások [1], így ezúttal a PAS kémiai alkalmazhatóságát szeretném néhány példával bemutatni.





## A POZITRON FELFEDEZÉSE ÉS NÉHÁNY JELLEMZŐJE

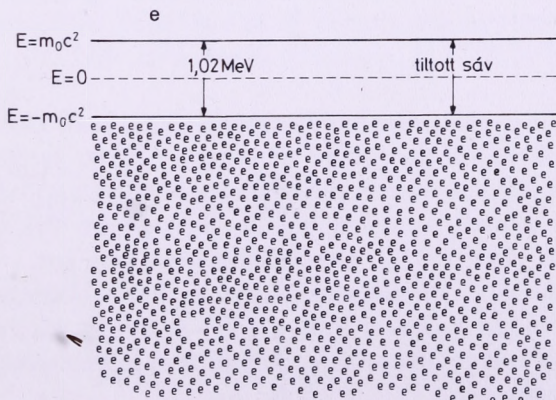
P. Dirac 1928-ban levezette az elektron relativisztikus energia-egyenletét [2]:

$$E = \pm \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 p^2}, \quad (1)$$

ahol  $m_0$  az elektron nyugalmi tömege és  $p$  az impulzusa.

Az egyenletből az a különös dolog látszik, hogy megoldása egy pozitív és egy negatív energiaértéket szolgáltat, amelyek legalább  $2m_0 c^2$  távolságra vannak egymástól. Tehát  $E > m_0 c^2$  vagy  $E < -m_0 c^2$  és köztük tiltott sáv van.

Dirac, számításai alapján, olyan következtetésre jutott, hogy a negatív energiájú szintek be vannak töltve elektronokkal és ezáltal egy egyenletes megfigyelhetetlen háttérrel alkotnak, ahogy ezt az 1. ábra szemlélteti. Ha egy elektronnal nagyobb energiát közlünk, mint a tiltott sáv, akkor az átjut a pozitív energiájú



**1. ábra.** Az elektronok megengedett elektronállapotai a Dirac-modell szerint. Az  $E > m_0 c^2$  energiaállapotú elektron „üres helye” az  $E < -m_0 c^2$  energiamezőben, reprezentálja a pozitront

tartományba és úgy fog viselkedni, mint egy közönséges elektron, a helyén maradt „lyuk” pedig, a megmaradási törvények miatt, mint egy pozitív töltésű elektron. (Ez a jelenség azonos a párképződéssel, amely az 1,02 MeV-nél nagyobb energiájú gamma-fotonok és az atommag Coulomb-tere közötti kölcsönhatás eredménye.)

A pozitív energiával rendelkező elektron vissza is zuhanhat a lyukba, miközben energiája szétsugárzódik. (Ez az annihiláció.)

C. D. Anderson 1932-ben a kozmikus sugárzásban kimutatott a protonnál lényegesen kisebb tömegű pozitív töltésű részecskéket, és ily módon kísérletileg is igazolta Dirac elméletét a pozitronok létezéséről [3].

A pozitron töltése az elektronéval ellentétes előjelű, tehát pozitív, de a töltés mennyisége, és szinte minden más tulajdonsága nagyon hasonló az elektronéhoz, amint ezt az 1. táblázat szemlélteti [4].

1. táblázat

Töltés	$( e^-  -  e^+ )/ e^-  < 1,3 \times 10,7^{-7}$
Tömeg	$(m^- - m^+)/m^- < (1,01 \pm 1,85) \times 10^{-4}$
Mágneses momentum	$(\mu^- - \mu^+)/\mu^- < 1,2 \times 10^{-8}$
Giromágneses együttható	$(g^+ - g^-)/g^- \sim 1,0 \times 10^{-11}$

A pozitron és elektron annihilációs folyamatának a kiválasztási szabályok és megmaradási törvények adnak keretet. Ezek szerint a pozitron-elektron pár spinszingulett állapotban  $2\gamma$ -ra, spintriplett állapotban  $3\gamma$ -ra bomlik legnagyobb valószínűséggel. A  $2\gamma/3\gamma$  aránya 372. A  $\gamma$ -fotonok összenergiája  $2 \times m_0 c^2 = 1,02$  MeV. A  $2\gamma$  annihiláció esetén, az impulzusmegmaradás miatt, a fotonok haladási iránya  $180^\circ$ -os szöget zár be, ha az elektronnak és a pozitronnak az annihiláció pillanatában meglévő impulzusa zéró.



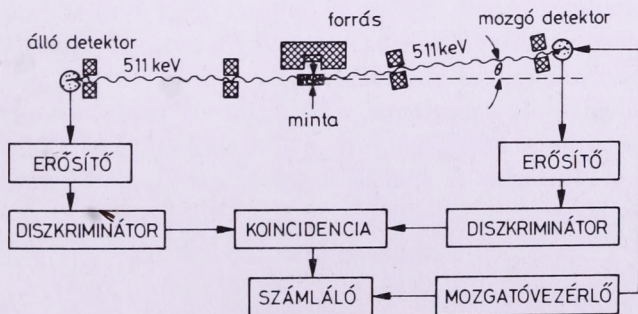
## MÉRÉSTECHNIKÁK

Az annihilációban részt vevő elektronok impulzuseloszlása befolyásolja a  $2\gamma$  annihiláció fotonjainak szögeloszlását és energieloszlását. (A pozitronok termikus energiája:  $\sim 0,025$  eV elhanyagolható az elektronok energiája mellett.) Ez azt jelenti, hogy a két gamma-foton haladási iránya eltér a  $180^\circ$ -os szögtől. Ez az eltérés ( $\Delta\Theta$ ) néhány milliradiánt jelent, és az elektronok impulzusától ( $p$ ), az impulzusmegmaradás alapján, a következő módon függ:

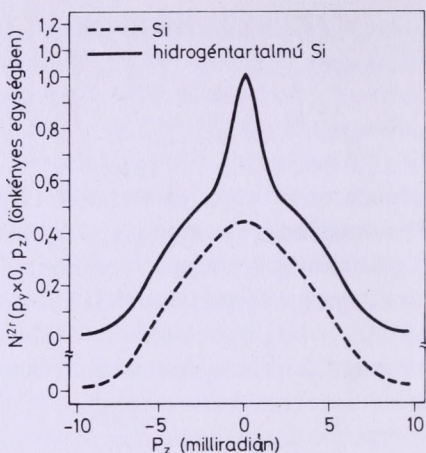
$$\Delta\Theta \approx \frac{p_{\perp}}{m_0 c}, \quad (2)$$

ahol  $p_{\perp}$  a fotonok mozgásirányára merőleges impulzuskomponens. A méréstechnikát a 2. ábra szemlélteti.

Ez a *szögkorrelációs méréstechnika* a fémfizikának egy fontos módszere és például a vezetési elektronok Fermi-felületének feltérképezésére kiválóan alkalmas. Természetesen a kémia számára is hasznosítható ez a mérési lehetőség. A 3. ábrán bemutatott



2. ábra. Hosszúrész-geometriájú  $2\gamma$ -szögkorreláció mérésére szolgáló berendezés



3. ábra. Szilícium és hidrogéntartalmú szilícium egykristályon végzett szögkorrelációs mérés

mérés [5] például jól szemlélteti, hogy a szilícium egykristályra tiszta argonatmoszférában vagy 12 at%  $H_2$ -t tartalmazó atmoszférában felpárologtatott kb. 100  $\mu m$  vastag szilíciumréteg szögkorrelációs spektruma lényegesen eltér egymástól. Ez a mérés azt jelzi, hogy a  $H_2$  beépül a Si-rétegbe és a  $H_2$  környezetben végbemenő annihilációkban részt vevő elektronok impulzusa kisebb, következésképpen egy második „keskeny” komponenst eredményeznek. Ebben az esetben tehát mint kémiai analitikai módszer használható ez a technika a hidrogén kimutatására és koncentrációjának mérésére.

Az elektronok impulzusa, a Doppler-elv révén, a keletkezett gamma-fotonok energiáját is megváltoztathatja egy  $\Delta E$  értékkel, amire az impulzus- és energiamegmaradás alapján számolva az adódik, hogy

$$\Delta E = \sqrt{2m_0 c^2 E_k} , \quad (3)$$

illetve jó közelítéssel:

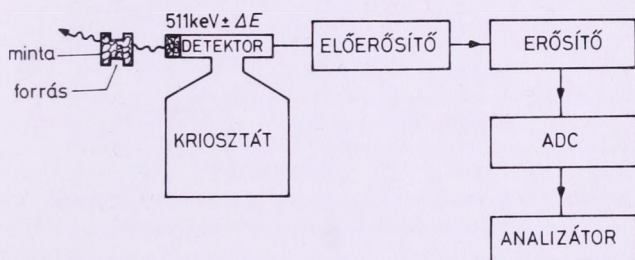
$$\Delta E \approx 10^3 \sqrt{E_k} \text{ eV} , \quad (4)$$



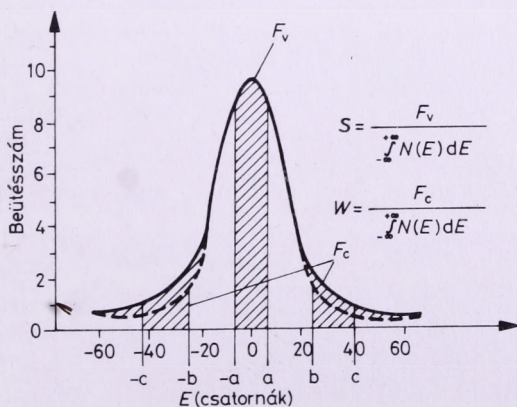
ahol  $E_k$  az annihilációban részt vevő elektronok kötési energiája.

Valenciaelektronok esetén  $E_k$  értéke néhány eV, törzselektronok esetén  $E_k$  nagyságrendje keV. Az előbbi esetben tehát  $\Delta E$  értéke néhány keV, míg törzselektronokon lejátszódó annihiláció 100 keV-nél nagyobb kiszélesedést is okozhat.

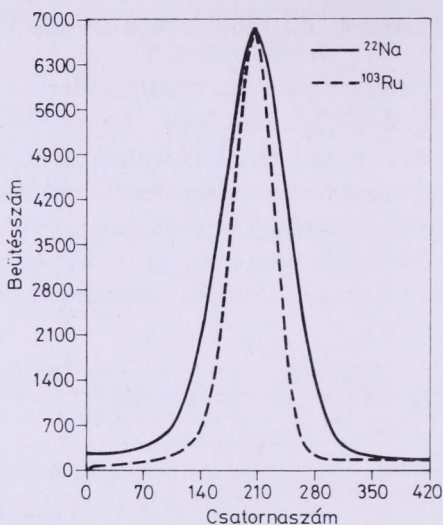
A Doppler-kiszélesedés mérésére alkalmas, félvezető detektort használó berendezést a 4. ábra mutatja be. Egy mérés kiértékelésének a módját viszont az 5. ábra szemlélteti. Ebből kitűnik,



4. ábra. Annihilációs fotonok energiaeloszlásának (Doppler-kiszélesedésének) mérésére szolgáló berendezés (ADC = analóg-digitális konverter)



5. ábra. A Doppler-kiszélesedés meghatározásának módja



6. ábra. A  $^{103}\text{Ru}$  497 keV-es gamma-vonalának és a grafitban lejátszódó annihiláció 511 keV-es fotocsúcsának összehasonlítása [6]

hogy az energiaspektrum (fotocsúcs) kiszélesedését a haranggörbe középső területe ( $F_v$ ) és a teljes terület  $\left( \int_{-\infty}^{+\infty} N(E) dE \right)$  aránya ( $S$ ) alapján lehet definiálni és megadni.

A pozitronannihilációs fotocsúcs kiszélesedését a 6. ábra is demonstrálja. Ezen jól látszik, hogy a  $^{103}\text{Ru}$  497 keV energiájú gamma-fotonjai keskenyebb fotocsúcsot szolgáltatnak, mint a  $^{22}\text{Na}$  által kibocsátott és a grafitban annihilálódott pozitronok [6].

A fentiekből kitűnik, hogy a szögkorrelációs és a Doppler-kiszélesedés mérések információforrása hasonló.

A harmadik fajta kísérleti lehetőség az *élettartammérés*. Ennél a mérés technikánál azt a lehetőséget használjuk fel, hogy a pozitronokat emittáló radioaktív izotópok között vannak olyanok, amelyek a pozitronnal együtt és egy időben egy gamma-fotont is

**2. táblázat** Néhány pozitront sugárzó izotóp  
fontosabb jellemzője

Radioizotóp	$e^+$ részarány	$t_{1/2}$	$E_{\max}(e^+)$	Egyidejű $\gamma$
$^{11}\text{C}$	99%	20 perc	0,97 MeV	—
$^{22}\text{Na}$	90%	2,7 év	0,54 MeV	1,28 MeV
$^{44}\text{Ti}$	88%	47 év	1,47 MeV	1,16 MeV
$^{57}\text{Ni}$	46%	36 óra	0,40 MeV	1,4 MeV
$^{58}\text{Co}$	15%	71 nap	0,48 MeV	0,81 MeV
$^{64}\text{Cu}$	19%	12,8 óra	0,66 MeV	—
$^{65}\text{Zn}$	1,7%	245 nap	0,33 MeV	—
$^{68}\text{Ga}$	88%	275 nap	0,98 MeV	—

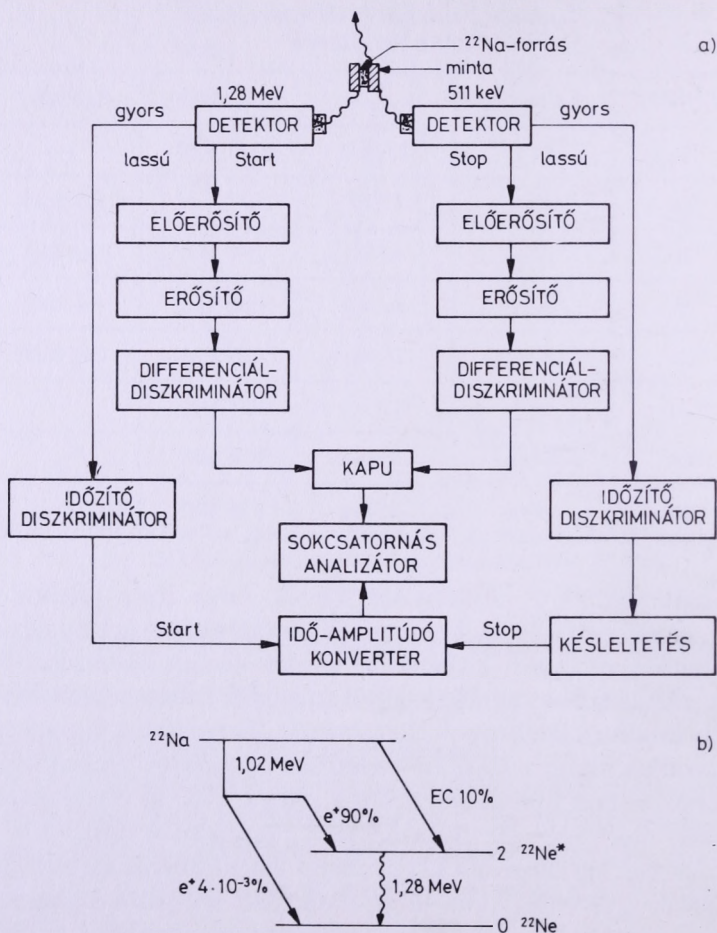
kibocsátanak. A 2. táblázatból látszik, hogy ilyen például a  $^{22}\text{Na}$ , amely egy 1,28 MeV energiájú gamma-fotont is kisugároz. A pozitronnal együtt kibocsátott gamma-fotont használjuk fel mint startjelet és az annihilációból származó fotont mint stopjelet. Ily módon a pozitronok élettartamát, illetve élettartam-eloszlását tudjuk mérni a 7. ábrán vázlatosan bemutatott technikával.

A pozitronok tipikus élettartama 100 ps—100 ns intervallumba esik, ezért  $10^5$ — $10^6$  Bq aktivitású sugárforrást használva, a rendszerben egyszerre élő két pozitron valószínűsége meglehetősen kicsi. Így biztosítható, hogy a startjelet szolgáltató gamma-foton és a stopjelet eredményező pozitron ugyanabból a nuklidból származzon.

Egy tipikus élettartamspektrumot a 8. ábra szemléltet. A görbét leíró exponenciálisok paraméterei a pozitron bomlási állandója:  $\lambda_i$  (ennek reciproka a közepes élettartam:  $\tau_i$ ) és a komponensek intenzitása:  $I_i$ .

$$N = \sum \lambda_i I_i e^{-\lambda_i t} \quad (5)$$

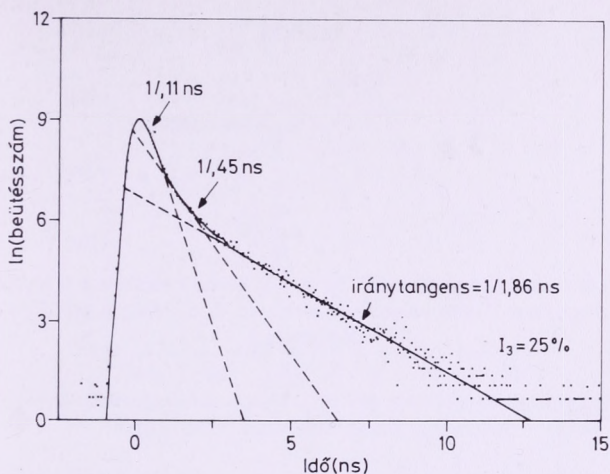




7. ábra. Lassú-gyors koincidencia típusú élettartam-spektrométer (a) és a  $^{22}\text{Na}$  bomlási sémája (b) [7]

A pozitronok annihilációs sebessége az elektronsűrűségtől függ. Így kristályos anyagok hibahelyein (vakanciák, vakancia-csoportok, üregek, diszlokációk, szemcsehatárok), ahol az elekt-





8. ábra. A vízben mért pozitronannihilációs élettartam spektrum

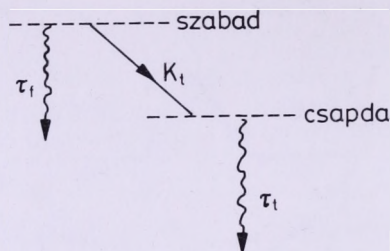
ronsűrűség kisebb, a pozitronok élettartama hosszabb lesz. Az élettartam jellemző lesz a hibahely minőségére, az adott élettartam-komponens intenzitása pedig a hibahely koncentrációjára. A jelenséget szokás befogódásnak, csapdának is nevezni, és a folyamat sémáját a 9. ábra mutatja be [8].

A csapda (trapping) modell alapján, egyfajta hibahelyet feltételezve, le lehet vezetni a befogódás sebességét [8]:

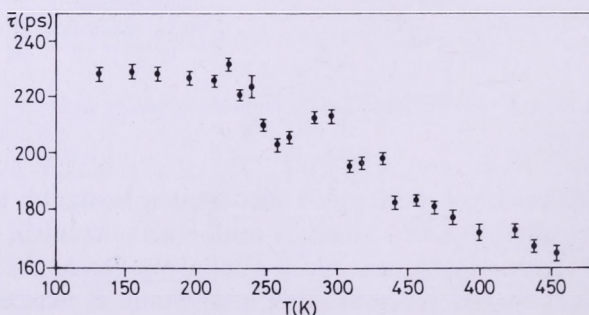
$$K_t = \frac{1}{\tau_t} \cdot \frac{\bar{\tau} - \tau_f}{\tau_t - \tau} \quad (6)$$

$\bar{\tau}$  a mért átlagos élettartam és ennek dekomponálásából (vagy külön mérésből) nyerjük a szabad ( $\tau_f$ ) és a befogott pozitron élettartamát ( $\tau_t$ ). A  $\tau_t$  alapján a hibahely minőségére (kvalitatív analízis) és  $K_t$  segítségével a hibahely koncentrációjára tudunk következtetni.

A 10. ábrán 823 K hőmérsékletről kvencselt alumíniumban mért élettartam változása látható a megeresztési hőmérséklet



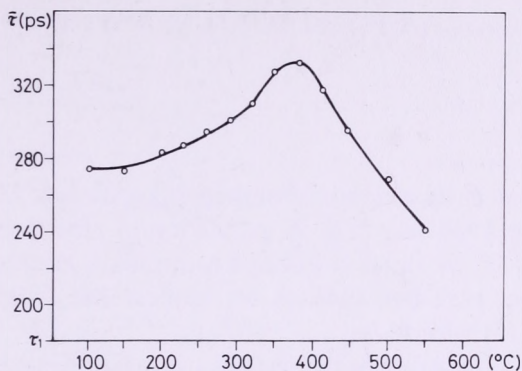
9. ábra. A két állapotú csapda modell. ( $\tau_f$  és  $\tau_t$  a közepes élettartam a szabad annihiláció és a csapdában történt annihiláció esetén és  $K_t$  a pozitron csapdába esésének valószínűsége)



10. ábra. A 823 K-ről kvencselt alumíniumban mért közepes élettartam a megeresztési hőmérséklet függvényében [9]

függvényében. A hőmérséklet emelésével egyre több vakancia kidiffundál a mintából, kevesebb lesz a csapda és kisebb a pozitronok élettartama [9].

Ez a technika fontos eszköze a szilárdtest-fizikának, de a kémia számára is hasznossá válik, ha például elektrokémiai módszerrel leválasztott nikkelleteget vizsgálunk. Ebben az esetben a 11. ábra tanúsága szerint, a hőmérséklet emelésével a  $\tau$  először nő, majd egy szélső érték elérése után csökkenni kezd [10]. Ennek magyarázata, hogy a nikkellel együtt a hidrogén is leválik az oldatból, és a protonok és  $H_2$ -molekulák elfoglalják a hibahe-



11. ábra. Elektrokémiai úton leválasztott nikkelen mért közepes pozitron-élettartam a megeresztési hőmérséklet függvényében [10]

lyeket, a pozitronok csapdáit, majd a hőmérséklet emelésével, a hidrogén kidiffundálása után ismét szabaddá válnak a pozitron-csapdák, tehát az élettartam nő, illetve a hőmérséklet további emelésével a hibahelyek száma is csökken, és ez csökkenti  $\tau$  értékét [11].

A mérések alapján és a trapping modell segítségével lehetővé vált a nikkellel levált hidrogén koncentrációjának becslése és a hidrogén-vakancia kötési energiájának meghatározása:

$$E_k = 0,44 \pm 0,04 \text{ eV [11].}$$



## A POZITRÓNIUM (PS)

A pozitron és az elektron atomképző képességét Mohorovicic jósolta meg 1934-ben [12]. A pozitronium elnevezés Ruarktól származik [13], és ennek a könnyű atomnak a létezését Deutsch bizonyította 1951-ben [14]. A Ps jelölést Mc. Gervery és De Benedetti [15] vezette be.

A kétféle (szingulett és triplett) Ps fontosabb tulajdonságait és a hidrogénnel összehasonlított hiperfinom szerkezetét a 12. ábra mutatja be.

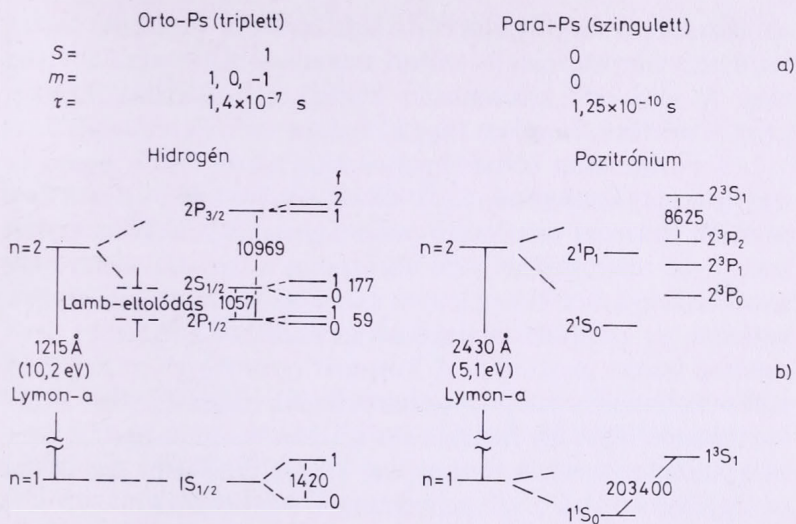
A pozitronium képződésének valószínűsége gázokban nagy ( $> 50\%$ ), folyadékokban közepes (például vízben  $\sim 25\%$ ), szilárd anyagokban kicsi, és csak akkor lehetséges, ha a pozitroniumképződés rendelkezésre áll megfelelő szabad térfogat.

A Ps képződésének leírására különböző szerzők által javasolt mechanizmusok találhatók az irodalomban. A gázokban képződő Ps mechanizmusára Ore javasolt egy jól használható modellt [16]. E szerint a Ps képződés akkor megy végbe nagy valószínűséggel, amikor a pozitron energiája csak kismértékben haladja meg azt az energiát, amire ahhoz van szüksége, hogy egy atom vagy molekula ionizációja révén egy elektront leszakítson. Itt figyelembe kell venni, mint energiaforrást, a pozitroniumképződésnél felszabaduló  $6,8 \text{ eV}$ -ot, ami az elektron és pozitron közötti kötési energia.

A folyadékokban a Mogensen-féle nyommodell használata előnyös [17]. Ezen elképzelés szerint a közegben mozgó pozitron egy, a nyomában lévő szabad elektronnal képezi a pozitronium-atomot.

A Ps annihilációs folyamatát az elektromágneses kölcsönhatás CP-invarianciájából eredő általános kiválasztási szabály határozza meg [7]:





12. ábra. A Ps fontosabb tulajdonságai (a) és a Ps és hidrogén  $n=1$  és  $n=2$  nivóinak hiperfinom szerkezete (b)

$$(-1)^{l+S} = (-1)^n, \quad (7)$$

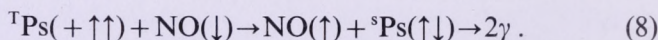
ahol  $l$  és  $S$  a Ps adott állapotának pályaimpulzus-momentuma és teljes spinje,  $n$  pedig az annihilációs fotonok száma. Ebből következik, hogy alapállapotban a szingulett Ps  $2\gamma$ -t, a triplett pedig  $3\gamma$ -t eredményez.

Az o-Ps élettartama elég hosszú ahhoz, hogy kölcsönhatásait is megfigyelhetjük [18]. A három legfontosabb kölcsönhatás a „pick-off”, az orto-para konverzió és a kémiai reakciók.

1. A legáltalánosabb kölcsönhatás, amely minden anyagban fellép, az ún. „pick-off” kölcsönhatás. Ennek lényege az, hogy a triplett állapotban levő pozitroniumatom pozitronja nem a vele kötött állapotban levő „saját” elektronjával annihilálódik, hanem a közeg molekulaival való ütközés közben az ütköző molekula valamelyik vele ellentétes spinhelyzetű elektronjával,  $2\gamma$ -annihilációval. A kölcsönhatás eredményeként az orto-pozitroni-

um élettartama megrövidül, bár a saját elektron árnyékoló hatása miatt nem annyira, mint ha szabad annihilációban semmisült volna meg. A „pick-off” kölcsönhatás különösen kondenzált fázisban jelentős mértékű, és erősen függ a rendszer moláris sűrűségétől.

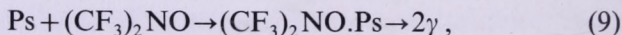
2. A pozitronium kölcsönhatásainak a másik fontos típusa az ún. orto-para konverzió. Erre akkor kerülhet sor, ha a közeg páratlan elektront tartalmazó paramágneses részecskéket tartalmaz. Ilyen részecskékkel való ütközéskor a páratlan elektronok spinrelaxációja által keltett lokális mágneses tér irányváltozásának hatására az ortopozitroniumban párhuzamos helyzetben levő elektron iránya megfordul. A folyamat eredményeként létrejövő parapozitronium azután — élettartamának megfelelően — gyorsan annihilálódik. Így ez a hatás is a pozitronium élettartamának csökkenéséhez vezet. A viszonyokat a következő séma szemlélteti (a függőleges nyilak a spinmomentumok irányát jelzik):



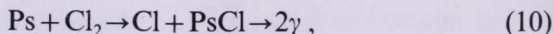
Konvertorként általában szabad gyökök vagy az átmenetifémek páratlan elektront, illetve elektronokat tartalmazó kationjai jönnek általában számításba. A konverterok erőssége és a bennük levő páratlan elektronok száma között nem található szoros összefüggés.

3. A pozitronium kémiai jellegű reakciói alkotják a kölcsönhatások harmadik és kémiai szempontból legfontosabb csoportját. A pozitronium kémiai reakcióinak főbb típusait a következő konkrét példák szemléltetik:

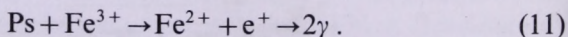
a) addíciós reakciók:



b) szubsztitúciós reakciók:



c) oxidációs reakciók:



## POZITRÓNIUMKÉMIA

A következőkben a pozitroniumkémia néhány kiragadott példáját mutatom be.

### *Pick-off annihiláció folyadékokban*

Ha o-Ps képződik folyadékokban, akkor élettartamát leggyakrabban a „pick-off” kölcsönhatás csökkenti. A pozitroniumatom „pick-off” bomlási állandójának leírására Tao javasolt egy empirikus összefüggést [19]:

$$\lambda_p / \text{ns}^{-1} = \kappa (\gamma / \text{Nm}^{-1})^\alpha, \quad (12)$$

ahol  $\kappa \approx 1,929$  és  $\alpha \approx 0,5$ . (A  $\kappa$  és  $\alpha$  értéke hasonló szerkezetű anyagok esetén állandó.)

A bomlási állandó függése a felületi feszültségtől ( $\gamma$ ) az úgynevezett buborékmodell alapján értelmezhető, amely feltételezi, hogy a pozitronium életterét a buborék jelenti a folyadékban [20,21].

A bomlási állandó függése a felületi feszültségtől akkor is követi a Tao-egyenletet, ha folyadékelegeyről van szó, amint az jól látszik a 13. ábrán [22].

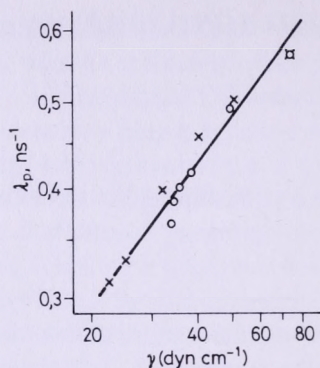
Kísérlet történt arra is, hogy az elegyekre vonatkozó pozitroniumbomlási állandót az elegykomponensek  $\lambda$ -értékéből állítsák elő [23]. Ehhez feltételezték, hogy az elegy „pick-off” annihilációs hatáskeresztmetszete a móltört súlyozásával állítható elő a komponensek nyen paramétereiből.

Kétkomponensű elegy esetén:

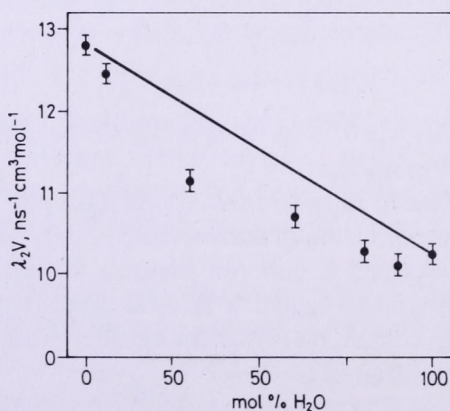
$$\lambda_{AB} V_{AB} = x_A \lambda_A V_A + x_B \lambda_B V_B, \quad (13)$$

ahol  $V$  a móltérfogat és  $x$  a móltört.





13. ábra. A pick-off kioltás sebessége ( $\gamma_p$ ) metanol-víz (x) és dioxán-víz (o) elegyekben a felületi feszültség ( $\gamma$ ) függvényében



14. ábra. A pick-off kioltás sebességi állandója ( $\gamma_2$ ) és a móltérfogat ( $V$ ) szorzata metanol-víz elegyekben a víztartalom függvényében

A 14. ábra jelzi, hogy ez a módszer csak durva közelítést tesz lehetővé.

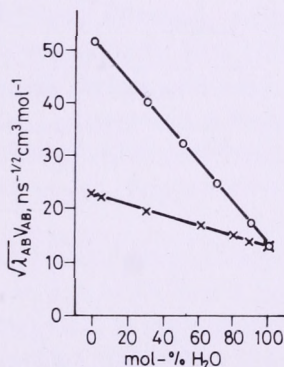
Ismeretes, hogy a Sugden által definiált parachor:

$$P = V\gamma^{1/4} \quad (14)$$

az összetett anyagok igen széles körében additív paraméternek bizonyult. Így összehasonlítva a (12) és (14) egyenletet, arra lehetett gondolni, hogy a

$$V\lambda^{1/2} = Vx^{1/2}\gamma^{1/4} \quad (15)$$

szerinti additivitás jobban leírja a folyadékelegyek viselkedését [22]. A 15. ábrán látható két mérésorozat sejtésünket igazolta.



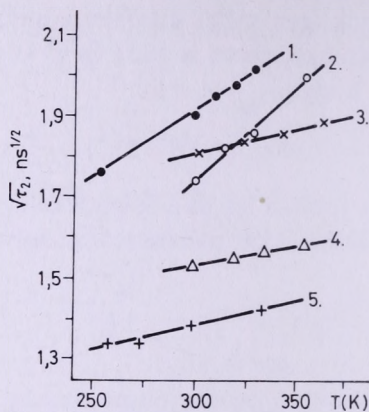
15. ábra. A  $\sqrt{\lambda_{AB}V_{AB}}$ -szorzat az elegyösszetétel függvényében metanol-víz (x) és dioxán-víz (o) elegyekben

A móltérfogat hőmérsékletfüggésén keresztül kapcsolatot tudunk teremteni a hőmérséklet és  $\lambda_p$  között is [22].

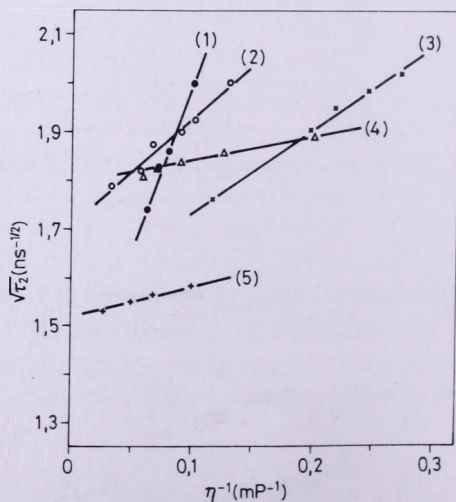
$$\frac{1}{\lambda} = \tau_p = K \left( 1 + \frac{\beta T}{V_0} \right)^2, \quad (16)$$

ahol  $K$  állandó,  $\beta$  a tágulási együttható és  $V_0$  a nulla fokra vonatkoztatott móltérfogat.

Számításainkat a mérési eredmények szépen igazolták (16. ábra).



16. ábra. A pick-off élettartam hőmérsékletfüggése folyadékokban. 1 oktán, 2 jódbenzo, 3 tridekán, 4 anilin, 5 glicerín



17. ábra. A folyadékokban „pick-off” annihilációval bomló o-Ps élettartama a folyadék viszkozitásának a függvényében



Lineáris kapcsolat vezethető le  $\tau_p$  és a viszkozitás között is:

$$\sqrt{\tau_p} = A + B\eta^{-1}, \quad (17)$$

ahol  $A$  és  $B$  állandó. A mérések ezt a korrelációt is igazolták (17. ábra).

### *A pozitronium a porózus anyagokban*

A nagy fajlagos felületű anyagok, mint például a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gyakran nyernek alkalmazást mint katalizátorhordozók. A hordozós katalizátorok egyik fontos jellemzője a borítottság mértéke.

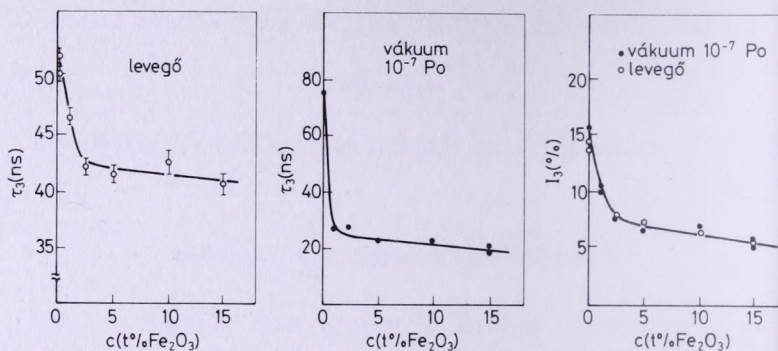
A következő példával azt kívánom bemutatni, hogy az o-Ps élettartamának mérése révén, hogyan nyerhetünk ilyen irányú információt.

A 18. ábra alapján megállapítható, hogy az általunk használt  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  fajlagos felületű  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ban a pozitronok 15%-a képez orto-pozitroniumatomot, és ezek igen hosszú ideig, 76 ns-ig, élnek az alumínium-oxid üregeiben, vákuumban. Ha levegőn végezzük a mérést, az o-Ps atomok átlagos élettartama 52 ns lesz [24].

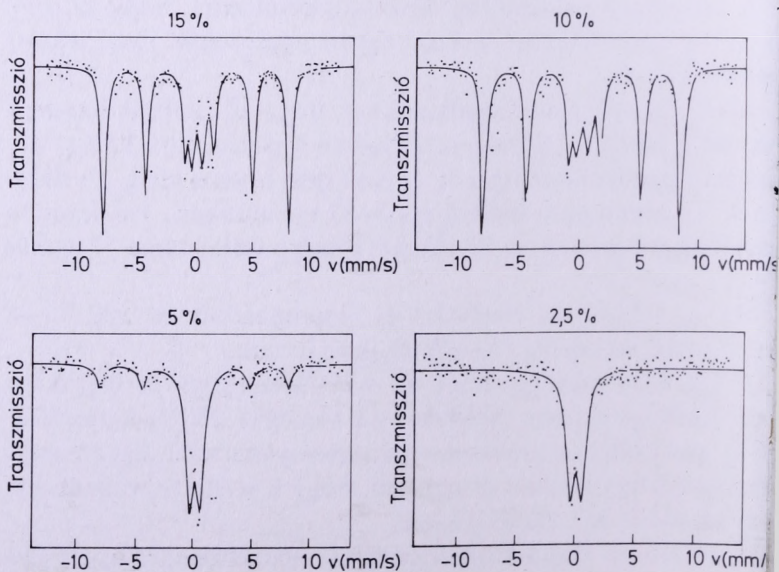
Ha a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -at  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -al impregnáljuk és  $500^\circ\text{C}$ -on kalcináljuk, akkor  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ -hoz jutunk.

A 18. ábra mutatja, hogy az o-Ps élettartama és képződési valószínűsége erősen csökken  $\sim 2$  tömeg%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -koncentrációig, ami után ez a csökkenés már csekély mértékű. Ezt a mérési eredményt úgy lehetett értelmezni, hogy a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  borítottsága már telítődik  $\sim 2$  t%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -nál.

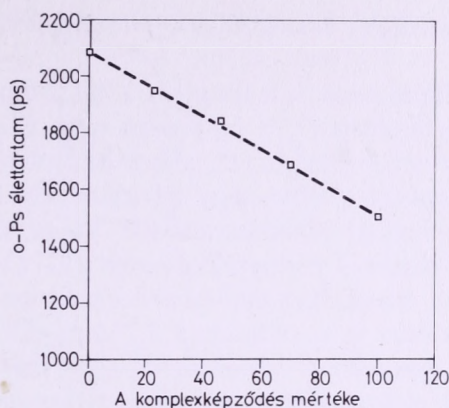
A 19. ábrán bemutatott Mössbauer-spektrumok alapján láthatjuk, hogy a 2,5 t%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  esetén csak egy paramágneses dublett jelenik meg, de ennél nagyobb  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -koncentrációknál egy mágneses szextett is látszik a spektrumokon, ami az önálló  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fázist reprezentálja. Az alacsony (80 K) hőmérsékleten



18. ábra. O-Ps élettartama és intenzitása a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -koncentráció függvényében



19. ábra. Különböző  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -koncentrációjú  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  minták Mössbauer-spektrai szobahőmérsékleten



20. ábra. Az o-Ps élettartama a  $\beta$ -ciklodextrin-toluol komplexben, a komplexképződés mértékének függvényében

felvett spektrumok segítségével még azt is megállapíthatjuk, hogy még 2,5 t%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -tartalom esetén is a vas-oxid egy kis része szuperparamágneses kis szemcséket alkot, tehát a ténylegesen az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  felületén lévő  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ennél kevesebb.

A pásztázó elektronmikroszkópos mérés alapján a teljes borítottság értéke  $\sim 1,5$  t%-nak adódott [24].

A pozitroniumkémia egy másik ilyen irányú alkalmazását demonstrálja az a méréssorozat, amikor az üres, illetve részben vagy teljesen komplexbe vitt ciklodextrinben mérjük az o-Ps élettartamát [25]. A 20. ábra mutatja, hogy az üres  $\beta$ -ciklodextrinben, vákuumban 2,1 ns-ig él az o-Ps, majd, ha toluollal komplexet képez, akkor a komplexkoncentráció növekedésével, folyamatosan csökken az átlagos élettartam. A csak  $\beta$ -ciklodextrin-toluol komplexet tartalmazó mintában az élettartam 1,5 ns. Ez a módszer tehát alkalmas a ciklodextrin komplexképződésének követésére.

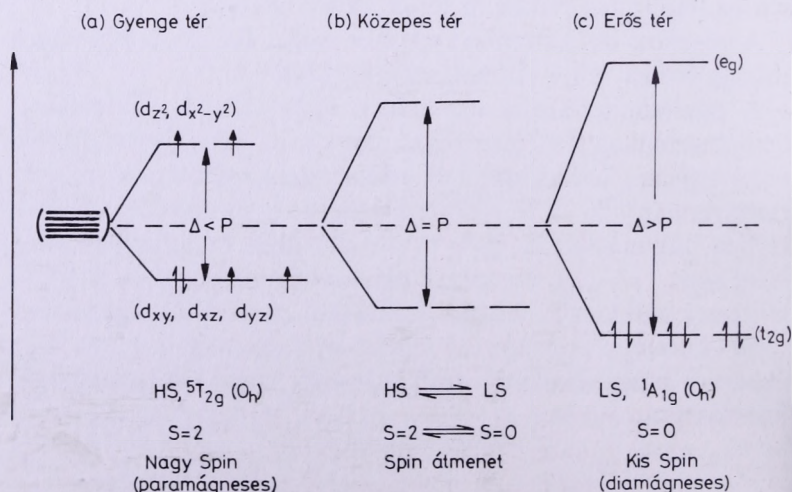


## A spinállapot hatása az orto-para konverzióra

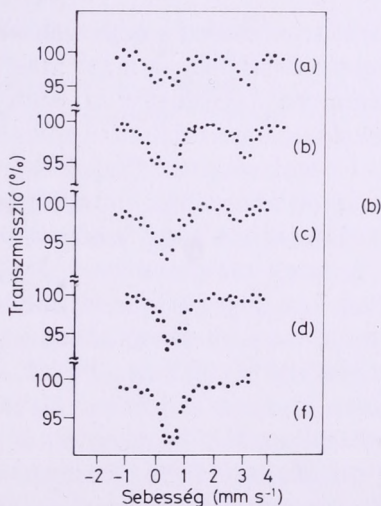
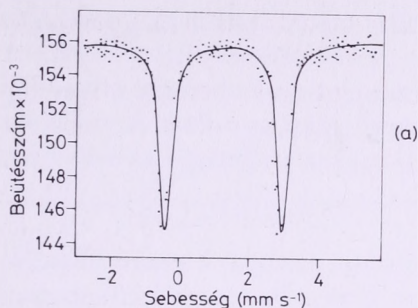
Az átmenetifém-ionok spinállapotát a ligandumok által létrehozott kristálytérerősség ( $\Delta$ ) határozza meg. Ha  $\Delta$  nagyobb, mint a spinpárosítási energia ( $P$ ), akkor az átmenetifém-ion kis spinszámú, ellenkező esetben nagy spinszámú elektronszerkezettel fog rendelkezni. Az oktaéderes vas(II) koordinációs vegyületek esetén az elektronok energiadiagramját a 21. ábra szemlélteti.

A 22. ábrán bemutatott Mössbauer-spektrumok mutatják, hogy vas(II)-klorid vizes oldatához 2,2'-dipiridilt adagolva kis spinű  $[\text{Fe}(2,2'\text{-dipiridil})_3]^{2+}$  koordinációs ion keletkezik [26]. A kis spinszámú elektronszerkezet szimmetriája nagyobb, és ez csökkenti az atommag helyén az elektromos térgradiens értékét, tehát a kvadrupólusfelhasadás is kisebb lesz.

Ha vas(II)-klorid vizes oldatában mérjük az orto-pozitronium közepes élettartamát vagy ennek reciprokát a bomlási állandót, akkor azt találjuk, hogy a  $\text{FeCl}_2$  koncentrációjának növekedé-



21. ábra. Oktaéderes vas(II) koordinációs vegyület energiadiagramja



**22. ábra.** Megfagyasztott vas(II)-klorid vizes oldatainak Mössbauer-spektrumai cseppfolyós nitrogén hőmérsékleten, az oldathoz adott 2,2'-bipiridil-koncentráció függvényében.

A 2,2'-dipiridil/ $\text{FeCl}_2$  mólarány értékei: a) 0; b) 0,75; c) 1,51; d) 2,40; e) 3,01; f) 3,6

sével nő a bomlási állandó ( $\lambda_{\text{o-Ps}}$ ). Ez azzal magyarázható, hogy a tiszta vízben az o-Ps—víz kölcsönhatás a „pick-off” mechanizmuson keresztül érvényesül, majd a vas(II)ionok adagolása után a nagy spinű  $\text{Fe}^{2+}$ -ion párosítatlan elektronjainak

spinrelaxációja által keltett lokális mágneses tér megváltoztatja az o-Ps elektronjának spinirányát: orto-para konverziót hoz létre. Ez a hatás növeli az o-Ps bomlási állandóját, hiszen a p-Ps élettartama rövidebb, mint az o-Ps-é. A vas(II)ionok koncentrációja a következő módon változtatja az o-Ps bomlási állandóját:

$$\lambda_{o-Ps} = \lambda_o + Kc, \quad (17)$$

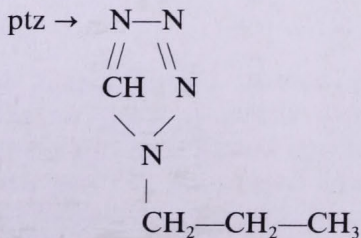
ahol  $\lambda_o$  a tiszta vízben mérhető bomlási állandó,  $c$  a vas-klorid koncentrációja és  $K$  az o-Ps—vas(II) kölcsönhatás sebességi állandója.

Ha 2,2'-dipiridil hozzáadásával a nagy spinszámú vas(II)ionokat kis spinű állapotba visszük, az o-Ps—vas(II) kölcsönhatás megszűnik. A mérési eredményeket a 23. ábra mutatja be [27].

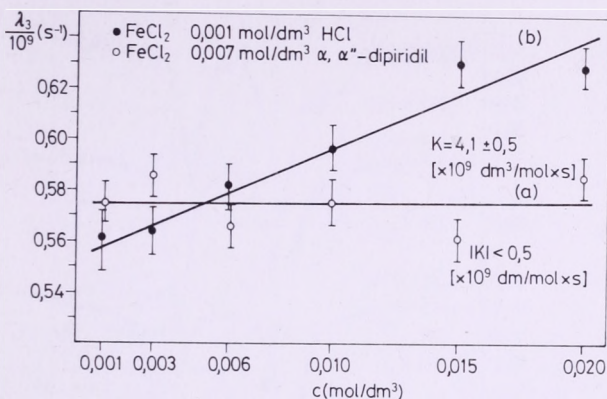
Ha a kristálytélerősség összemérhető a spinpárosítási energiával:  $\Delta \approx P$ , akkor a hőmérséklettől függ, hogy az átmenetifém-ion nagy vagy kis spinű állapotban van-e jelen.

A hőmérséklet-változás hatására bekövetkező spinátmeneteket szilárd fázisban lehet tanulmányozni. Szilárd anyagokban viszont a hibahelyek és a szemcsehatárok intenzíven befolyásolják a Ps élettartamát, és ez a hatás elfedheti a kémiai szerkezetváltozás (spinátmenet) befolyását az o-Ps élettartamára [28].

Az utóbbi időben elvégzett mérésorozathoz olyan modellanyagot választottunk, amelyből egykristály készíthető és  $\sim 130$  K-nál változtatja spinállapotát (spin crossover) és kristályszerkezetét. 130 K fölött nagy spinű és romboéderes, alatta kis spinű és triklin szerkezetű. Ez az anyag a vas(II)—propil-tetrazol—bórtetrafluorid:  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ .





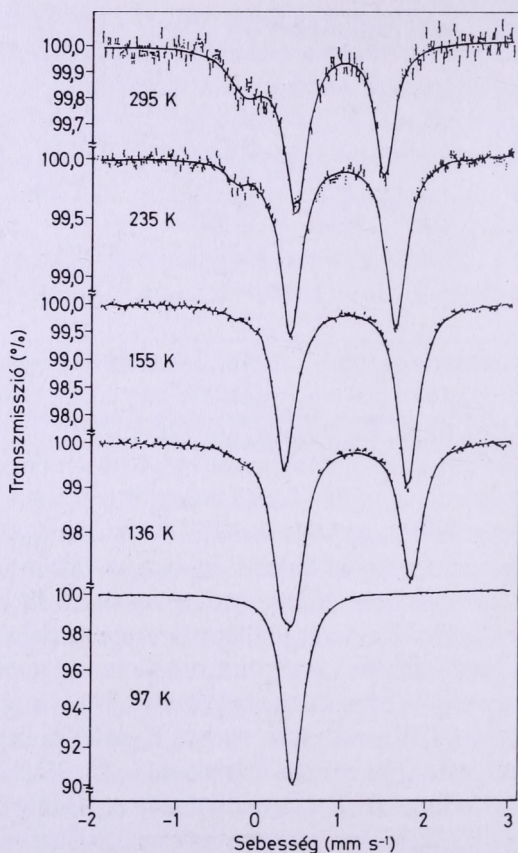


23. ábra. Az o-Ps bomlási állandójának függése a  $\text{FeCl}_2$  koncentrációjától vizes oldatban 0,07 mol/dm<sup>3</sup> 2,2'-dipiridil jelenlétében (a) és tiszta vízben (b)

Az  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -ion részben vagy teljesen  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -re is cserélhető. A csak  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -t tartalmazó anyag a teljes hőmérséklet-tartományban kis spinű (a Zn 3d<sup>10</sup> pályája telített) és romboéderez szerkezetű.

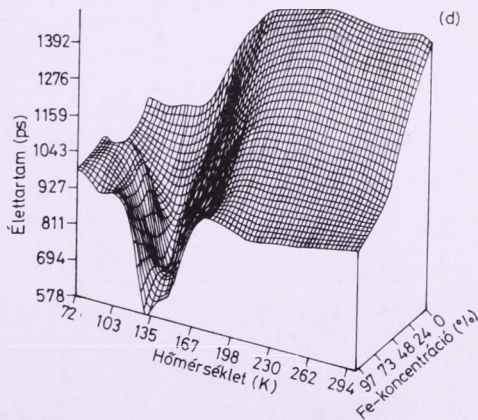
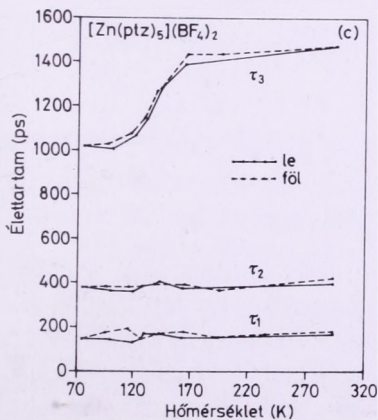
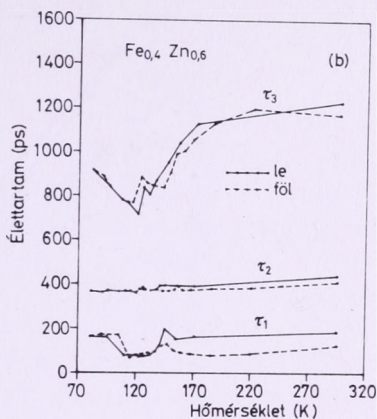
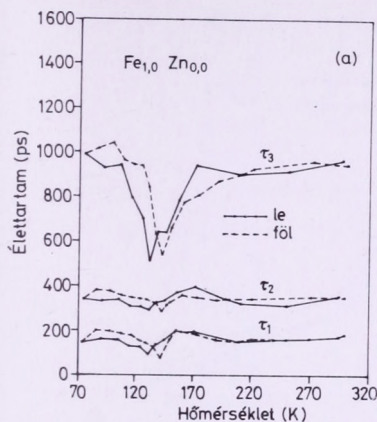
Több párhuzamos módszer (Mössbauer-spektroszkópia, mágneses szuszceptibilitás és távoli infravörös spektroszkópia) azt mutatta, hogy a  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  egykristályban a spinátmenet 128 K-nél következik be a hűtés és 134 K-nél a melegítés során [29]. A Mössbauer-spektrumok hőmérsékletfüggését a 24. ábra mutatja be. A röntgendiffrakciós mérések azt igazolták, hogy a spinátmenettel párhuzamosan és reverzibilisen zajlik a romboéderez — triklin fázisátalakulás is [30]. Ha több, mint 60% vasat cinkre cserélünk, akkor a romboéderez fázis nem alakítható triklinné.

Az o-Ps közepes élettartamát bemutató 25/a ábrán jól látszik, hogy a nagy spin → kis spin átmenet után a  $\tau_3$  ugrásszerűen, ~500 ps-al megnő, illetve melegítésre ugyanennyit csökken, a többi módszerekkel megegyező hiszterézist mutatva [31]. Ez a mérési eredmény jól értelmezhető azzal, hogy az  $S=2 \rightarrow S=0$  spinátmenet kikapcsolja az o-Ps egyik kölcsönhatási formáját, az orto-pára konverziót, és ez növeli az o-Ps élettartamát.



24. ábra. A  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  különböző hőmérsékleten mért Mössbauer-spektrumai

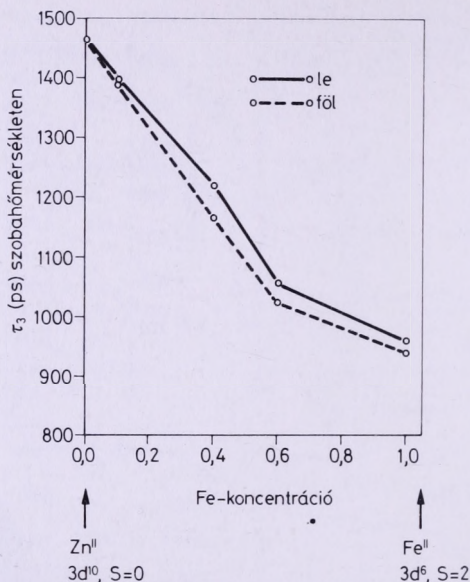
A 130 K alatti hőmérsékleten megfigyelhető  $\tau_3$  növekedés nagyságát csökkenthetjük a  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Zn}^{\text{II}}$  fokozatos cseréjével, hiszen a  $3d^{10}$  konfigurációjú  $\text{Zn}^{\text{II}}$ -ben nincs spinátmenet (lásd 25/b és 25/c ábrát). Sőt, a kis spinszámú  $\text{Zn}^{\text{II}}$  koncentrációjának növekedésével már szobahőmérsékleten is növelni lehet  $\tau_3$  értékét, az orto-pára konverzió fokozatos kikapcsolásával: 26. ábra.



25. ábra. A  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ -ben mérhető pozitron-élettartamok a hőmérséklet függvényében. a)  $x = 1$ ; b)  $x = 0,4$ ; c)  $x = 0$ ; d) kétdimenziós ábrázolás

Az orto-pára konverzió jelenségét a 0,51 MeV-es fotocsúcs Doppler-kiszéledésével vagy keskenyedésével is lehet bizonyítani. A 27. ábra szerint ugyanis a Zn-koncentráció növekedésével csökken a fotocsúcs keskeny komponense, az S paramétere. Az

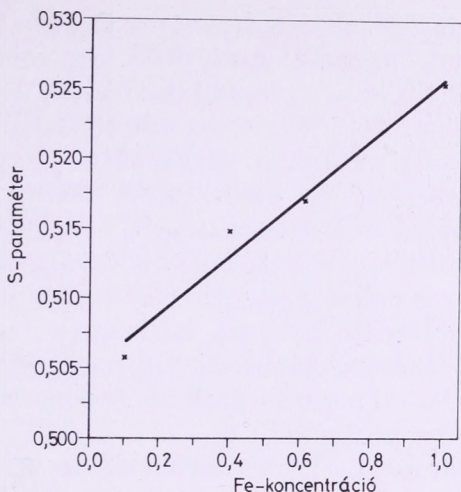




26. ábra. Az o-Ps közepes élettartamának függése a  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - $\text{Zn}^{\text{II}}$  aránytól szobahőmérsékleten

orto-pára konverzió ugyanis növeli azon annihilációk számát, amelyek a p-Ps elektronjai és pozitronjai között játszódnak le. Másrészt viszont a p-Ps elektronjának momentuma kisebb, mint azon molekulákban lévő elektronoké, amelyek a „pick-off” annihilációban vesznek részt. Ily módon, miközben az orto-pára konverzió növeli a p-Ps atomok számát, a 0,51 MeV-es fotocsúcs keskeny komponensének részarányát is növeli.

Az élettartamspektrumokat megismerve nagyon érdekes jelenséget láthatunk: a  $\sim 170$  K —  $\sim 130$  K hőmérséklet-tartományban ugyanis a  $\tau_3$  igen intenzíven csökken, és ez a lépcső még a  $[\text{Zn}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$  esetén is megmarad, amikor már a spinátmenet vagy a romboéderes-triklin fázisátmenet is kizárt. Ebben az anyagban a röntgendiffrakciós [32] és mikroklorimetriás



27. ábra. A Doppler-mérés S paraméterének függése a  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - $\text{Zn}^{\text{II}}$  aránytól

mérések [33] nem tudtak szerkezetváltozást jelezni ebben a hőmérséklet-tartományban. Ezzel szemben az o-Ps közepes élettartamának változása olyan pregnáns a 170 K—130 K tartományban, ami egyértelműen jelzi, hogy ebben az anyagban is van szerkezetváltozás.

Az újabban elvégzett proton-mágneses rezonanciamérések [34] szintén jelzik a pozitroniumkémiai felfedezett szerkezetváltozás tényét. Ennek az átalakulásnak a részletes interpretációjára csak a közeljövőben tervezett egykristály röntgendiffrakciós mérések elvégzése után leszünk képesek.

### *Felületvizsgálat pozitronokkal*

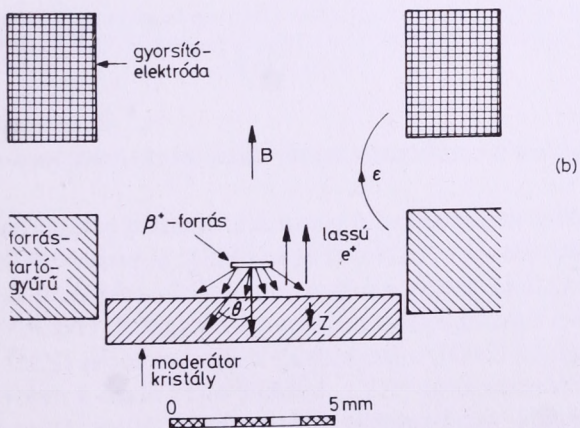
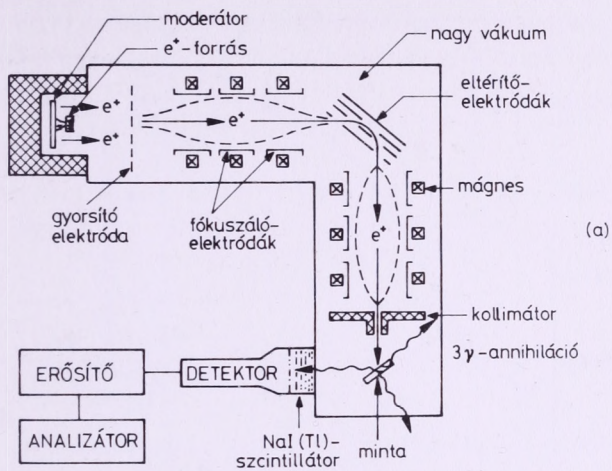
A leggyakrabban használt sugárforrás a  $^{22}\text{Na}$  és az  $^{58}\text{Co}$  által kibocsátott pozitronok energiája 540 keV, illetve 480 keV. Ezek mintegy 200—300  $\text{mg}/\text{cm}^2$  felületi sűrűségben nyelődnek

el, vagyis néhány mm mélységig tudnak az anyagba behatolni (az anyag sűrűségétől függően). Ez azt jelenti, hogy ilyen mélységből származik a PAS által szolgáltatott információ.

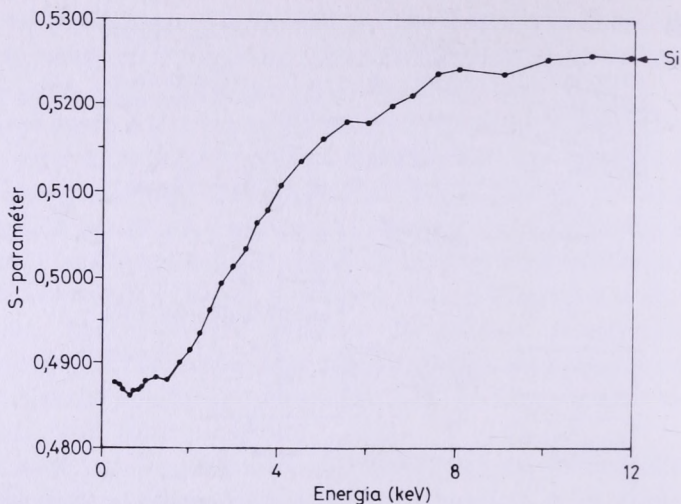
A pozitronokat a vizsgált mintába való behatolás előtt lassítani is lehet tetszőleges kinetikus energiára. Ez úgy történik, hogy egy moderátorban, szórási geometriában, néhány eV mozgási energiára lelassítjuk a pozitronokat, majd a moderátorból kidifundált lassú pozitronokat elektródákkal, és mágnesekkel a megfelelő energiára és helyre gyorsítjuk, illetve irányítjuk a 28. ábra szerint. Moderátornak gyakran használnak rézegykristályt, melynek (111) felületére egyharmad monoréteg ként visznek fel [35]. A rézbe juttatott pozitronoknak kb. ezredrészét lehet visszanyerni, mint lassú pozitront.

A lassú pozitronokkal tetszés szerinti vékony felületi rétegből nyerhetünk pozitronannihilációs spektrumokat. A 29. ábrán például egy szilíciumegykristály felületére felvitt Langmuir—Blodgett-rétegek (vas(III)-arachinát) Doppler-spektrumának keskeny komponensét reprezentáló S paraméterét látjuk. Az S paraméter folyamatosan nő a pozitronok energiájával egészen 8 keV értékig, ahol eléri a tiszta szilíciumra jellemző értéket. A 8 keV energiánál gyorsabb pozitronok már áthatolnak a 35 réteg Langmuir—Blodgett-rétegen és csak a szilíciumban annihilálódnak [36]. Ezt a spektrumot a technika demonstrálására mutatom be, és a részletesebb értelmezésére majd akkor lesz módunk, ha az alkalmazott zsírsavak, kationok és a rétegek számának variálásával újabb spektrumsorozatok tudunk felvenni. Ez a munka folyamatban van. (OTKA támogatásból épül jelenleg az ELTE-TTK Magkémiai Laboratóriumában egy lassú pozitronokat előállító berendezés.)





28. ábra. Lassú pozitronnyalábot előállító és használó berendezés (a). A moderátor kinagyítva is látható (b)

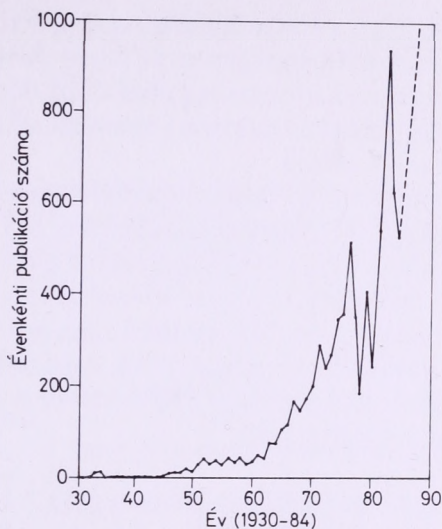


**29. ábra.** 35 vas(III)-arachinát rétegből álló Si(100) egykristályon lévő Langmuir—Blodgett-minta, lassú pozitronokkal felvett Doppler-spektruma. (Az arachinsav képlete:  $C_{19}H_{39}COOH$ )

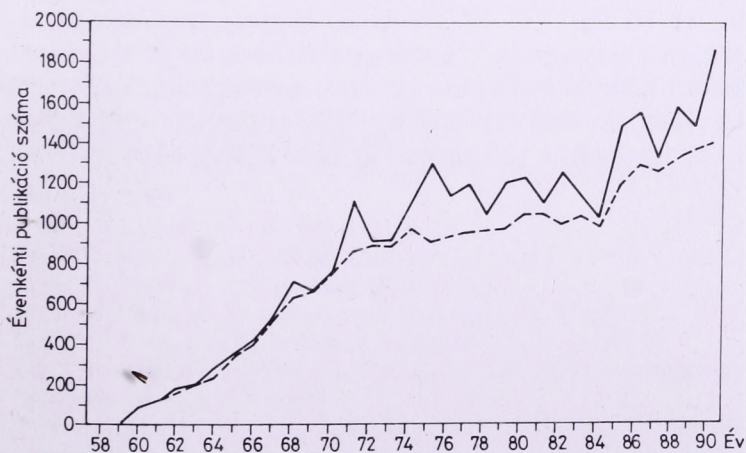
### *A nukleáris szerkezetvizsgáló módszerek összehasonlítása*

A kémiai szerkezetkutatásban alkalmazott nukleáris módszerek a Mössbauer-spektroszkópia (MS), a pozitronannihilációs spektroszkópia (PAS), a müonspin rotáció, relaxáció és rezonancia ( $\mu SR$ ), a nehéz egzotikus atomok vizsgálata (NEAV), a neutrondiffrakció (ND), a perturbált szöggkorreláció (PSz) és a Rutherford-visszaszórás (RV). Amikor egy kutató a nukleáris szerkezetvizsgáló módszereket alkalmazza, akkor feladata lehet, hogy az alkalmazott technikával a vizsgált anyag kémiai szerkezetéről gyűjtsön újabb információkat, vagy magának a módszernek az alapjául szolgáló jelenségeknek, kölcsönhatási mechanizmusoknak a mélyebb és részletesebb megismerésére törekszik.

Az irodalmat tallózva úgy becsülöm, hogy az MS-el és az ND-vel kapcsolatos dolgozatok több mint 90%-a napjainkban



30. ábra. A pozitronannihilációval kapcsolatos évenkénti publikációk száma [37]



31. ábra. A Mössbauer-spektroszkópiával foglalkozó és azt alkalmazó dolgozatok számának alakulása 1958-tól [38]



már azért készül, hogy a vizsgált minta szerkezetéről derítsen fel újabb részleteket. A PAS esetében ez az arány 50% körül lehet, míg a többi módszerrel kapcsolatos publikációk döntő többségének az a célja, hogy magát a módszert és annak alkalmazhatóságát tanulmányozza a szerző.

Székfoglalóm célja a PAS bemutatása és népszerűsítése volt, a példaként bemutatott eredményeket, időnként, MS mérések egészítették ki. Ez a két módszer (MS és PAS) az elmúlt negyedszázadban alkalmazást nyert a magyar kémiai kutatások területén is. A 30. és 31. ábrán az MS és PAS témakörben évenként megjelent dolgozatok számát mutatom be. A görbék integrálásából kiderül, hogy ez ideig mintegy 35000 MS-el és 15000 PAS-al foglalkozó dolgozat jelent meg.

Nagy megtiszteltetés számomra, hogy az MTA Kémiai Osztálya levelező tagjául választott. Ez az elismerés vélhetően azt is jelzi, hogy a nukleáris szerkezetvizsgáló módszerek eredményes alkalmazást nyertek a magyarországi kémiai kutatásokban.

Hálás vagyok minden kollégámnak, akikkel együtt dolgoztunk az ELTE-TTK Magkémiai Laboratóriumában és akik munkámat támogatták. (Nevük a publikációs jegyzékben megtalálható.) Köszönettel tartozom azon, más intézetekben dolgozó kollégáknak is, akik akár csak egy dolgozat erejéig velem dolgoztak. Ez a köszönet 180 magyar és 120 külföldi kollégát illet.

# IRODALOM

1. BURGER K., Akadémiai Székfoglaló, 1990. október és 1993. szeptember
2. DIRAC, P. A. M., Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 361 (1930)
3. ANDERSON, C. D., Phys. Rev. **41**, 405 (1932) és **43**, 491 (1933)
4. LERNER, R. G., TRIGG, G. L., Encyclopedia of Physics, Addison-Wesley Publ. Reading, Mass. (1981)
5. HE, Y. I., HASEGAWA, M., LEE, R., BERKO, S., ADLER, D., JUNG, A. L.: Phys. Rev. B, **33**, 5924 (1986)
6. SCHRADER, D. M., JEAN, Y. C., Positron and Positronium Chemistry, p. 116. Elsevier, Amsterdam (1988)
7. NAGY S., SZELES CS., VÉRTES A.: Szilárdtestkutatás Újabb Eredményei, 200. oldal, Akadémiai Kiadó, Budapest (1986)
8. VÉRTES, A., KISS, I., Nuclear Chemistry, p. 225. Elsevier, Amsterdam (1987)
9. SZELES, CS., KAJCSOS, ZS., VÉRTES, A., Phys. Rev. B. **31**, 1302 (1985)
10. VÉRTES, A., SZELES, CS., KAJCSOS, ZS., LEIDHEISER, H., J. Electrochem. Soc. **131**, 1526 (1989)
11. SZELES, CS., VÉRTES, A., J. Phys. F.: Met, Phys. **17**, 2031 (1987)
12. MOHOROVICIC, S., Astron. Nachr. **253**, 94 (1934)
13. RUARK, A. E., Phys. Rev. **68**, 278 (1945)
14. DEUTSCH, M., Phys. Rev. **82**, 455 (1951)
15. MCGERVEY, J., DE BENEDETTI, S., Phys. Rev. **114**, 495 (1959)
16. ORE, A., Univ i Bergen Arbok, Naturvitenskap. Rekke No. 9. (1949)
17. MOGENSEN, O. E., J. Chem. Phys. **60**, 998 (1974)
18. VÉRTES A., LÉVAY B., A Kémia Újabb Eredményei, 159. oldal. Akadémiai Kiadó, Budapest (1973)
19. TAO, S. J., J. Chem. Phys. **56**, 5499 (1972)
20. LÉVAY, B., VÉRTES, A., Radiochem. Radioanal. Letters **14**, 227 (1973)
21. LÉVAY, B., VÉRTES, A., J. Phys. Chem. **80**, 37 (1976)
22. LÉVAY, B., VÉRTES, A., HAUTOJARVI, P., J. Phys. Chem. **77**, 2229 (1973)
23. LÉVAY, B., HAUTOJARVI, P., Radiochem. Radioanal. Lett. **10**, 309 (1972)
24. LÉVAY, L., TAKASHIMA, Y., KURAMOTO, E., JUHÁSZ, J., LÉVAY, B., VÉRTES, A., Materials Sci. Forum **105—110**, 1633 (1992)
25. SÜVEGH, K., SZENTE, L., TARSOLY, R., VÉRTES, A., SZEJTLI, J., Publikációra előkészített mérésorozat
26. VÉRTES, A., DÉZSI, I., SUBA, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **64**, 347 (1970)

27. VÉRTES, A., KAJCSOS, Zs., MARCZIS, L., BRAUER, G., HÜLLER, J., ZAY, I., BURGER, K., J. Phys. Chem. **88**, 3969 (1984)
28. KAJCSOS, Zs., VÉRTES, A., SZELES, Cs., BURGER, K., SPIERING, H., GÜTLICH, P., ABBE, J. CH., HAISSLER, H., BRAUER, G., KÖHLER, C. P., p. 195. In Positron Annihilation, JAIN, P. C., SINGRU, R. M., GOPINATHAN, K. P., Eds: World Scientific: Singapore (1985)
29. MÜLLER, E. W., ENSLING, J., SPIERING, H., GÜTLICH, P.: Inorg. Chem. **22**, 2074 (1983)
30. WIEHL, L., SPIERING, H., GÜTLICH, P., J. Appl. Cryst. **23**, 151 (1990)
31. VÉRTES A., SÜVEGH K., GÜTLICH P., Mérési eredmények, közlésre előkészítve
32. SCHMITT, G., Thesis of M. S., Johannes-Gutenberg-University, Mainz (1989)
33. JAKOBI, R., Thesis of Ph. D., Johannes-Gutenberg-University, Mainz (1990)
34. TOMPA K., VÉRTES A., Publikálatlan eredmény
35. MILLS, A. P., Appl. Phys. Lett. **35**, 427 (1979)
36. SZELES Cs., VÉRTES A., Publikálatlan eredmény
37. JEAN, Y. C., LAMBRECHT, R. M., HORVÁTH, D., Positrons and Positronium., p. XI. Elsevier, Amsterdam (1988)
38. STEVENS, J. G., Hyperfine Interactions **71**, 1537 (1992)

